

## **SOLVENTLESS MASTIC ADHESIVE FOR BODY PANEL AND METHOD FOR BONDING BODY PANEL THEREWITH**

**Patent number:** JP10025458  
**Publication date:** 1998-01-27  
**Inventor:** SAITO ATSUSHI; GOTO KIIYUYUKI; UMETANI YUSUKE; MIYAZAKI YOSHIMI  
**Applicant:** SUNSTAR ENGINEERING INC; TOYOTA MOTOR CORP  
**Classification:**  
- international: **B62D65/00; C09J121/00; B62D65/00; C09J121/00;**  
(IPC1-7): C09J121/00; B62D65/00; C09J121/00;  
C09J127/06; C09J201/10  
- european:  
**Application number:** JP19960183053 19960712  
**Priority number(s):** JP19960183053 19960712

Report a data error here

### **Abstract of JP10025458**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a solventless mastic adhesive used for assembling body panels by bonding and showing high-pressure shower resistance in removing a rust-preventive oil especially when it is applied to a CKDadapted line. **SOLUTION:** This adhesive is prepared by mixing an uncrosslinked synthetic rubber and/or a partially crosslinked synthetic rubber with polyvinyl chloride and mixing the resulting mixture with a plasticizer, a filler and a moisture-curing resin containing at least two hydrolyzable silyl groups in the molecule. The amount of the moisture-curing resin added should be 0.5-10wt.%, based on the total adhesive.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25458

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 121/00	J E L		C 0 9 J 121/00	J E L
B 6 2 D 65/00			B 6 2 D 65/00	A
// (C 0 9 J 121/00				
127: 06				
201: 10)				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-183053

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 390008866

サンスター技研株式会社  
大阪府高槻市明田町7番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 斎藤 淳

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター  
技研株式会社内

(72) 発明者 後藤 清幸

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター  
技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 車体パネル用無溶剤型マステック接着剤およびその接着工法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、車体パネルの組立接着に用いられ、特にCKD対応ラインに適用した場合の防錆油除去における耐高圧シャワー性に優れた無溶剤型マステック接着剤を提供する。

【解決手段】 本発明の無溶剤型マステック接着剤は、未架橋型合成ゴムおよび/または部分架橋型合成ゴムにポリ塩化ビニルを配合し、これに可塑剤、充填剤、および分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基を含有する湿気硬化性樹脂を加えたことから成り、該湿気硬化性樹脂の添加量が接着剤全量中0.5～10重量%であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 未架橋型合成ゴムおよび／または部分架橋型合成ゴムにポリ塩化ビニルを配合し、これに可塑剤、充填剤、および分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基を含有する湿気硬化性樹脂を加えたことから成り、該湿気硬化性樹脂の添加量が接着剤全量中0.5～10重量%であることを特徴とする車体パネル用無溶剤型マスティック接着剤。

【請求項2】 湿気硬化性樹脂が、分子両末端にアリル基を含有するポリオキシポリアルキレンポリエーテルに、加水分解性シリル基とSH基またはSiに直接結合した水素とを含有する化合物を付加反応させたものであり、かつその添加量が接着剤全量中3～5重量%である請求項1に記載のマスティック接着剤。

【請求項3】 車体の外板パネルと内板パネルの接着部分に、請求項1に記載のマスティック接着剤を圧送ポンプのホース先端ノズルから吐出させ、組立接着することを特徴とする車体パネルの接着工法。

【請求項4】 完全ノックダウン(CKD)対応ラインに適用する請求項3に記載の接着工法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は車体パネル用無溶剤型マスティック接着剤およびその接着工法、更に詳しくは、自動車製造ラインにおける車体パネルの組立接着に用いられ、特にCKD(Complete Knockdown: 完全ノックダウン)対応ラインに適用した場合にも、該車体パネル部品の組立接着後の現地輸送中に接着剤層表面の皮張りによって、後工程の脱脂、洗浄工程等における高圧シャワー洗浄時の飛び散り、表面変形等を有効に防止できる無溶剤型マスティック接着剤およびその接着工法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 自動車製造ラインにおいて、外板パネルと補強用内板パネルとで構成される車体パネルの組立接着が実施されている。すなわち、防錆油の付着した鋼板をまず裁断、プレス加工し、次いで得られる外板パネルまたは内板パネルの一方にマスティック接着剤を塗布し、他方のパネルを重ね合わせ、外板パネルの周縁端部をヘミング構造とし、必要によりスポット溶接して内板パネルを固定する。また車体パネルは、車体の使用部位により、スポット溶接のみで固定する場合もある。次いで、この車体パネルを車体に組み付け後、防錆油を脱脂するため、アルカリ浸漬および温水シャワーの工程を数回繰り返した後、化成処理とシャワー洗浄工程、電着塗装、次いで電着塗料の焼き付け硬化を行い、同時にマスティック接着剤も硬化せしめる。それから中塗り、上塗り表面塗装が行われる。しかして、自動車部品を解体輸出し現地で組立てる、いわゆるCKD(完全ノックダウン)対応ラインでは、作成した

車体パネルを梱包、輸送し、現地で車体に組み付けることとなる。現地で車体パネルを保管する場合、錆を防ぐ目的で防錆油を塗布するが、車体に組み付ける前に防錆油を取り除くため高圧シャワー洗浄が必要である。

【0003】ところで、上記CKD対応ラインを含め、車体パネルの組立接着には、主として、クロロブレン合成ゴムを溶剤に溶解した溶剤型マスティック接着剤が使用されていた。この溶剤型マスティック接着剤は、CKD対応ラインでの輸送中に溶剤揮発によって接着剤が固くなり、防錆油除去のための高圧シャワーにも十分耐えることができる。しかしながら、溶剤使用のため、環境衛生上の問題や接着剤の加熱硬化時に溶剤の急速な揮発に伴う接着剤の体積収縮や内部で海綿状のような発泡が起こり、その結果、外板パネルの表面が変形したりすることがあり、意匠性の面からも問題であった。

【0004】また一方では、ポリ塩化ビニルプラスチックと合成ゴムからなる無溶剤型マスティック接着剤が開発されている。たとえば、(1)部分架橋型合成ゴムと未架橋型合成ゴムを6:4～9:1の割合で配合し、これにポリ塩化ビニル、可塑剤および充填剤を加えたことから成るマスティック接着剤(特開昭62-187672号公報参照)、および(2)ジエン系合成ゴム(未架橋型)にゴム加硫剤を配合し、これに可塑剤、充填剤および分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基を含有する湿気硬化性樹脂を加えたことから成り、該湿気硬化性樹脂の添加量が接着剤全量中5～70重量%であるゴム系マスティック接着剤(特開昭63-63768号公報参照)が知られている。

【0005】上記公知接着剤(1)は、部分架橋型合成ゴムと未架橋型合成ゴムの配合割合に関し、部分架橋型合成ゴムの増量による耐シャワー性の改良、曳糸性の抑制、一方、未架橋型合成ゴムの増量による粘度の低下と吐出性の増加を意図しているが、特にCKD対応ラインに適用した場合、輸送中に接着剤が付着したり、また防錆油除去における耐高圧シャワー性に必ずしも十分とはいえない。これに対し、上記公知接着剤(2)は、ジエン系合成ゴムとゴム架橋剤の組合せにより、粘度の低下と吐出性が向上し、加熱加硫後にはゴム物性が発揮し、またジエン系合成ゴムと湿気硬化性樹脂の配合割合により車体パネルの歪みを抑制しうることが理解される。しかしながら、接着剤は発熱硬化によりスコッチが起きたり、加硫条件によっては加硫後のゴム物性が不十分であったり、またもどし加硫(過加硫による分解)が起こることがあり、加硫条件のばらつきにより加硫した合成ゴムの物性がばらつき、一定均質な性能が得られないことがある。さらに、ジエン系合成ゴム量が増大した場合、加硫した時に歪みが生じる可能性があり、このため、該ゴム量を低減しかつ湿気硬化性樹脂量を増大して、加硫硬化を抑制する必要がある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる公知接着剤(1)、(2)の固有の問題を解決すると共に、特にCKD対応ラインでの耐高圧シャワー性に優れる無溶剤型マスティック接着剤を提供するため鋭意検討を進めたところ、未架橋型合成ゴムもしくは部分架橋型合成ゴムのいずれか一方または両方にポリ塩化ビニルを配合し、これに可塑剤、充填剤を加え、さらに分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基を含有する湿気硬化性樹脂を比較的少量範囲で加えることにより、輸送中に大気中の湿気と反応して架橋硬化を起こし、接着剤表面に皮張りを形成することにより、現地で組み付ける際に所期目的の耐高圧シャワー性を発現し、および外板パネルの表面変形を抑制しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、未架橋型合成ゴムおよび／または部分架橋型合成ゴムにポリ塩化ビニルを配合し、これに可塑剤、充填剤、および分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基を含有する湿気硬化性樹脂を加えたことから成り、該湿気硬化性樹脂の添加量が接着剤全量中0.5～10重量％であることを特徴とする車体パネル用無溶剤型マスティック接着剤；並びに車体の外板パネルと内板パネルの接着部分に、上記マスティック接着剤を圧送ポンプのホース先端ノズルから吐出させ、組立接着することを特徴とする車体パネルの接着工法を提供するものである。

【0008】本発明で使用する未架橋型合成ゴムとしては、アクリロニトリル-イソプレン共重合体ゴム(NIR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどの全く架橋していない合成ゴムであって、特にムーニー粘度(JIS K-6300規格に準ず)が30～50のものが好ましい。さらに望ましくはNBRである。またこの未架橋型合成ゴムに代えてまたは併用して使用する部分架橋型合成ゴムとは、上記未架橋型合成ゴムを予めジビニルベンゼンまたはイオウなどの架橋剤を用いて部分的に加熱架橋したものを指称し、日本合成ゴム(株)、日本ゼオン(株)などから市販されている。特にNBRやSBRの部分架橋型が好ましい。かかる未架橋型合成ゴムおよび／または部分架橋型合成ゴムの使用量は通常、5～15％(接着剤全量中の重量％、以下同様)の範囲で選定すればよい。

【0009】本発明で用いるポリ塩化ビニルとしては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合法などにより製造される通常のプラスチック用のものが使用されてよい。使用量は通常、1～20％、好ましくは2～15％の範囲で選定すればよい。1％未満では硬さ(硬度が低くなり、車体パネルの補強効果が低くなる傾向があり、また20％を越えると、自動車外板パネルの表面変形が発生し易い傾向となる。

【0010】本発明で用いる可塑剤としては、未架橋型合成ゴム、部分架橋型合成ゴムおよびポリ塩化ビニルを膨潤溶解させるものであって、具体的にはフタル酸エステルや石油系分溜精製物、たとえばDOP、DBP、DIDP、BBP、DINP、DHP、高級アルコールフタレート等が挙げられる。使用量は通常、20～50％の範囲で選定すればよい。

【0011】本発明で用いる充填剤としては、流動特性と物性の調整のために必要なものであって、炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ粉、セルロース粉、樹脂粉末、金属粉末などが挙げられる。使用量は通常、20～60％の範囲で選定すればよい。

【0012】本発明で用いる湿気硬化性樹脂とは、分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基、たとえば式：

【化1】

(R)<sub>n</sub>

|

-Si-(X)<sub>3-n</sub>

(式中、Rは炭素数1～4の低級アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、フェニル、トリル、ナフチル、2-フェニルエチル等；Xは加水分解可能な基であって、アルコキシ、アシロキシ、ケトオキシム、アルケニルオキシ、アルキルもしくはシクロアルキル置換アミノ、アルキルもしくはシクロアルキル置換アミノオキシ、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルベンズアミド等；およびnは0～2である)の基を含有するものを指称し、具体的には、

(a)分子両末端にアリル基を含有するポリオキシポリアルキレンポリエーテルに、加水分解性シリル基とSH基またはSiに直接結合した水素とを含有する化合物を付加反応させたもの；

(b)エポキシ化合物に、該エポキシ基と反応しうる基および加水分解性シリル基を分子中に含有する化合物を付加反応させたもの；

(c)ポリイソシアネート化合物に、該イソシアネート基と反応しうる基および加水分解性シリル基を分子中に含有する化合物を付加反応させたもの；および

(d)有機ポリヒドロキシ化合物または有機ポリチオール化合物に、分子中にイソシアネート基および加水分解性シリル基を含有する化合物を付加反応させたもの等が挙げられる。使用量は、0.5～10％、好ましくは2～5％の範囲で選定する。0.5％未満では、十分な湿気硬化を起こさず、所望の耐高圧シャワー性が発現せず、また10％を越えると、焼き付け後密着不良が生じる。特に、(a)の湿気硬化性樹脂を用いる場合は、耐高圧シャワー性が良好で、かつ焼き付け後の密着性がバランスよく満足できることから3～5％の量が好適である。

【0013】本発明に係る無溶剤型マスティック接着剤

は、上記所定割合の未架橋型合成ゴムおよび／または部分架橋型合成ゴム、ポリ塩化ビニル、可塑剤、充填剤および湿気硬化性樹脂を配合することにより構成され、さらに必要に応じて、接着付与剤(エポキシ樹脂とその潜在性硬化剤、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、シランカップリング剤、ブロックイソシアネートなど)、老化防止剤(BHTなど)、硬化促進剤(有機錫化合物など)、脱水剤(酸化カルシウムなど)等を適量添加してもよい。なお、該接着剤の粘度は、一般的に150万～450万cps(0.43sec<sup>-1</sup>, 20℃)に設定されておればよい。また硬化後の接着剤の硬度は5～30'が適当である。30'を越えると、車体パネルの表面変形が発生し易くなり、5'未満の場合は、マスタック接着剤本来の目的である車体パネルの補強効果が低くなる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】次に、かかる本発明接着剤を用いて、パネルの組立接着を実施するには、以下の手順で行えばよい。まず、車体の外板パネルと内板パネルの接着部分に、本発明接着剤を圧送ポンプのホース先端ノズルから吐出させ塗布する。用いる圧送ポンプとしては、通常の高粘度流体用のものであり、特に空気圧縮比が比較的大きい45:1以上のものが好ましい。次に両パネル

を重ね合せ、外板パネルの周縁端部をヘミング構造とし、必要によりスポット溶接して内板パネルを固定する。なお、車体パネルはスポット溶接のみで固定することもある。

#### 【0015】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1～8および比較例1～4

下記表1に示す重量部数の各成分を用いて、以下の手順でマスタック接着剤を製造する。まず、ミキシングロールにより合成ゴムのシーティング後、強力ニーダーによりシーティングした合成ゴムを可塑剤に混合溶解する。次いで、予め乾燥させた炭酸カルシウム、酸化カルシウム、湿気硬化性樹脂および残りの成分を配合した後、50mmHgの減圧下で60分間攪拌脱泡する。なお、比較例1の場合は、ミキシングロールにより合成ゴムのシーティング後、強力ニーダーによりシーティングした合成ゴムをトルエンに混合溶解し、次いで炭酸カルシウム、亜鉛華を配合した。

#### 【0016】

#### 【表1】

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
クロロブレン合成ゴム (*1)	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
未架橋型合成ゴム (*2)	4	4	4	4	4	4	10	—	—	4	4	4
部分架橋型合成ゴム (*3)	6	6	6	6	6	6	—	10	—	6	6	6
ポリ塩化ビニル (*4)	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	0.5	25
炭酸カルシウム	35	35	35	35	35	35	35	35	30	35	35	35
酸化カルシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	—	5	5	5
亜鉛華	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
フタル酸エステル	40	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40
トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
シランカップリング剤 (*5)	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	1	1
湿気硬化性樹脂 A (*6)	0.5	3	5	10	—	—	5	5	—	—	1	1
〃 B (*7)	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—
〃 C (*8)	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
ジブチル錫ビスアセチル アセテート	0.010	0.060	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.12	—	—	0.120	0.12

表1中、

\*1)電気化学工業(株)製、M-40

\*2)日本合成ゴム(株)製の未架橋型NBR、N230SL

\*3)日本ゼオン(株)製の部分架橋型SBR、ニポール1009

\*4)鐘淵化学工業(株)製、カネカPSH-10

\*5)ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン

\*6)鐘淵化学工業(株)製の加水分解性シリル含有ポリプロピレンオキシド、SAT-200

\*7)旭電化工業(株)製のエポキシ基とSH基の反応を介して加水分解性シリル基を導入したポリブタジエン骨格の重合体、LPH-533(固形分70%)

\*8)鐘淵化学工業(株)製のジメトキシメチルシリル基含有ポリプロピレンオキシド、MSP-300

【0017】上記製造した実施例1～8および比較例1～4の各接着剤を以下に示す性能試験に供し、結果を下記表2に示す。

(A)耐高圧シャワー性

長さ150mm×幅70mm×厚さ0.8mm寸法の鉄板と、

長さ150mm×幅25mm×厚さ0.8mm寸法の鉄板とを、ラップ面積15mm×15mmおよび接着剤厚さ5mmとなるように接着剤を用いて貼り合せ、40℃×95%RHの条件下で240時間放置せしめ、次いで試験片を常温で24時間保管した後、下記条件でシャワーを当て、接着剤の飛散有無を目視で観察した。

シャワー条件: 50℃温水、シャワー角度45°、水压9kg/cm<sup>2</sup>、シャワー距離300mm、シャワーノズル径2mmφ

○: 異常なし

△: ほぼ異常なし

×: 飛散あり

(B)硬度

接着剤を任意寸法の鉄板に、長さ50mm×50mm×厚さ5mmの寸法大きさに塗布した後、40℃×95%RHの条件下で240時間放置せしめ、次いで試験片を常温で

24時間保管した後、170℃×20分で焼き付ける。

JIS A型硬度計で硬度を測定した。

(C)不揮発分(%)

接着剤をアルミニウム皿に2～5g塗布し、105℃×180分の焼き付けを行い、焼き付け前と焼き付け後の重量変化率より不揮発分(%)を計算により求めた。

(D)密着性

JIS K6830規格の剪断接着強さに準じ、目視による破壊状態で密着性を評価した。

C: 試料の層破壊(良好レベル)

A: 接着面からの剥離(不良レベル)

C/A: CとAの混在(実用上問題ない接着強さを有するレベル)

【0018】

【表2】

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
耐高圧シャワー性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
硬 度	20	20	20	20	20	20	10	28	35	20	0	50
不揮発分 (%)	98.5	97.5	97.5	97.5	96.0	97.5	97.5	97.5	61.0	98.0	98.0	98.0
密 着 性	C	C	C	C/A	C	C	C	C	C	C	C	C

なお、不揮発分は高い方が揮発成分が少ないことを意味し、95%以上を目的とした。

【0019】

【発明の効果】以上の構成から成る本発明接着剤によれば、自動車製造の通常ラインにおける脱脂・洗浄工程で

優れた耐シャワー性を発揮すると共に、特にCKD対応ラインに適用した場合でも、輸送中に空気中の湿気との反応により皮張りを形成することができ、後工程の高圧シャワー洗浄時に接着剤の飛び散り、表面変形が有効に防止されることが認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 梅谷 有亮  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 宮崎 好美  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内